

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000048817  
PUBLICATION DATE : 18-02-00

APPLICATION DATE : 31-07-98  
APPLICATION NUMBER : 10217369

APPLICANT : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD;

INVENTOR : KAMATA TSUNEYOSHI;

INT.CL. : H01M 4/58 C01G 45/12 C04B 35/64 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : MANUFACTURE OF SPINEL TYPE LITHIUM MANGANATE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain a manganese eluting quantity at charging time, to improve battery characteristics at a high temperature such as high temperature preservability and high temperature cycle characteristic and to improve the electric current load factor by mixing/baking electrodeposited manganese dioxide with a lithium raw material by neutralizing the manganese dioxide as specific pH after being pulverized.

SOLUTION: A manganese sulfate solution is used as an electrolyte to be electrolyzed by heating with a cathode as a carbon plate and an anode as a titanium plate, manganese dioxide is electrodeposited, and after separating the manganese dioxide from the anode the manganese dioxide is pulverized in the average grain size of 5 to 30  $\mu\text{m}$ . By this average grain size, a positive electrode material can be formed in a film thickness of about 100  $\mu\text{m}$ , and can be formed in a uniform film thickness without causing cracks.

Electrolytic manganese dioxide of these particulates is neutralized to pH 2 or more by sodium hydroxide or sodium carbonate to restrain a manganese eluting quantity at a high temperature. This is mixed with a lithium raw material, and is desirably baked at 750°C or more to obtain spinel type lithium manganate. Thus, a positive electrode material suitable for forming a film can be obtained without additional pulverization.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

113-5?

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03093163  
PUBLICATION DATE : 18-04-91

APPLICATION DATE : 01-09-89  
APPLICATION NUMBER : 01227990

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO YUJI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS SYSTEM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To increase cycle performance by decreasing the amount of sodium in a manganese composite oxide containing lithium.

CONSTITUTION: In a nonaqueous system secondary battery having a negative electrode 2 using lithium as the active material and a positive electrode 1 using a composite oxide as indicated in  $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  (x and y each is a positive integer.) as the active material, the amount of sodium in the composite oxide is decreased. Manganese dioxide used as an active material of a battery is neutralized with an alkali in the production process and contains sodium. If manganese dioxide in which the amount of sodium is decreased is used as a raw material for synthesizing the positive active material, adverse effect of sodium can be avoided. Initial discharge capacity is increased and cycle performance is also increased.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-48817

(P2000-48817A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000. 2. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/12		C 0 1 G 45/12	5 H 0 0 3
C 0 4 B 35/64		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
H 0 1 M 4/02		10/40	Z 5 H 0 2 9
10/40		C 0 4 B 35/64	C
		審査請求 未請求 請求項の数 5	O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-217369

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998. 7. 31)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 永山 雅敏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質二次電池用正極材料とした時に、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法及び該マンガン酸リチウムからなる正極材料、並びに該正極材料を用いた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 電解析出した二酸化マンガンを粉碎後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和し、pHを2以上とした電解二酸化マンガンのリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解析出した二酸化マンガンを粉砕後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和し、pHを2以上とした電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項2】 上記粉砕後の二酸化マンガンの平均粒径が5～30 $\mu$ mである請求項1記載のスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項3】 上記焼成が750℃以上で行われる請求項1又は2記載のスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法。

【請求項4】 上記請求項1、2又は3に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガ酸リチウムからなる非水電解質二次電池用正極材料。

【請求項5】 上記請求項4に記載の正極材料を用いた正極とリチウムを吸蔵、脱蔵できる負極と非水電解液とから構成される非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法に関し、詳しくは、非水電解液二次電池用正極材料とした時に、マンガンの溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させたスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩によりそれらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たす非水電解質二次電池の正極材料としてはコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)、ニッケル酸リチウム(LiNiO<sub>2</sub>)、マンガ酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等がある。これらの複合酸化物はリチウムに対し4V以上の電位を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となり得る。

【0003】上記の複合酸化物のうちLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>は、理論容量が280mAh/g程度であるのに対し、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は148mAh/gと小さいが、原料となるマンガ酸化物が豊富で安価であることや、LiNiO<sub>2</sub>のような充電時の熱的不安定性が無いことから、EV用途等に適していると考えられている。

【0004】しかしながら、このマンガ酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)は、高温においてマンガが溶出するため、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性に劣るという問題がある。

【0005】従って、本発明の目的は、非水電解質二次電池用正極材料とした時に、充電時のマンガ溶出量を

抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法及び該マンガ酸リチウムからなる正極材料、並びに該正極材料を用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】スピネル型マンガ酸リチウムに一定量のナトリウムを含有させることにより、常温でのサイクル寿命を向上させることが特開平2-139861号公報に記載されている。同公報においては、マンガ原料とリチウム原料にナトリウム原料を添加、焼成する方法が記載されている。電解二酸化マンガは安価、豊富であることから、スピネル型マンガ酸リチウムのマンガ原料として好適である。通常、電解二酸化マンガは電解後に、マンガ乾電池用途にはアンモニア中和を、アルカリマンガ電池用途にはソーダ中和がそれぞれ施される。ソーダ中和された電解二酸化マンガ中には少量のナトリウムが残留することが知られており、このナトリウム量は中和条件に依存する。

【0007】本発明者らは、電解二酸化マンガの中和条件に着目し、これを特定することにより、得られたスピネル型マンガ酸リチウムが上記目的を達成し得ることを知見した。

【0008】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解析出した二酸化マンガを粉砕後、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和し、pHを2以上とした電解二酸化マンガをリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガ酸リチウムの製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、スピネル型マンガ酸リチウムのマンガ原料として、電解二酸化マンガを用いる。

【0010】本発明における電解二酸化マンガは、次の方法によって得られる。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガ溶液を用い、陰極にカーボン板、陽極板にチタン板を用い、加温しつつ、一定の電流密度で電解を行い、陽極に二酸化マンガを電析させる。次に、電析した二酸化マンガを陽極から剥離し、所定粒度、好ましくは平均粒径5～30 $\mu$ mに粉砕する。

【0011】非水電解質二次電池では、正極材料が膜厚100 $\mu$ m程度の厚膜に加工されるため、粒度が大きすぎるとひび割れ等を発生し、均一な厚膜が形成しにくい。そこで、平均粒径として5～30 $\mu$ mの電解二酸化マンガを原料としてスピネル型マンガ酸リチウムを合成すると、追加の粉砕無しに、製膜に適した正極材料となり得る。こうして微粒の電解二酸化マンガをナトリウム中和すると、ナトリウムがより均一に分布しやすくなることも推定される。

【0012】この所定粒度に粉砕された電解二酸化マン

ガンは、ソーダ中和した後、水洗、乾燥する。ソーダ中和としては、具体的には水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムで中和される。なお、粉碎、中和の順序は特に限定されず、中和後、粉碎してもよい。

【0013】中和された電解二酸化マンガンのpHは2以上、好ましくは2～5、5、さらに好ましくは2～4である。pHが高い程、高温でのマンガンの溶出量は低減されるが、初期放電容量が減少する。pHが2未満ではその効果は不十分である。

【0014】本発明では、この電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合し、焼成してスピネル型マンガ酸リチウムを得る。リチウム塩としては、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ )、硝酸リチウム( $\text{LiNO}_3$ )、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )等が挙げられる。電解二酸化マンガンのリチウム原料のLi/Mnモル比は0.50～0.60が好ましい。

【0015】これら電解二酸化マンガ及びリチウム原料は、より大きな反応断面積を得るために、原料混合前あるいは後に粉碎することも好ましい。秤量、混合された原料はそのままあるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でも良く、押し出し造粒、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成形造粒あるいはロール等を用いたフレーク造粒でも良い。

【0016】このようにして得られた原料は、焼成炉内に投入され、600～1000℃で焼成することによって、スピネル型マンガ酸リチウムが得られる。単一相のスピネル型マンガ酸リチウムを得るには600℃程度の焼成温度でも十分であるが、焼成温度が低いと粒成長が進まないで750℃以上の焼成温度、好ましくは850℃以上の焼成温度が必要となる。ここで用いられる焼成炉としては、ロータリーキルンあるいは静置炉等が例示される。焼成時間は1時間以上、好ましくは5～20時間である。

【0017】このようにして、ナトリウムを一定量含有するスピネル型マンガ酸リチウムが得られる。ナトリウムの含有量は0.05～1.0重量%が好ましい。このナトリウムを含有するスピネル型マンガ酸リチウムは、非水電解質二次電池の正極材料として用いられる。

【0018】本発明の非水電解質二次電池では、上記正極材料とカーボンブラック等の導電材とテフロンバインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極にはリチウム又はカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵できる材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リンリチウム( $\text{LiPF}_6$ )等のリチウム塩をエチレンカーボネートジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものが用いられるが、特に限定されるものではない。

【0019】本発明の非水電解質二次電池は、充電状態でのマンガンの溶出を抑制することができるので、高温

保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は特にこれに限定されるものではない。

【0021】〔実施例1〕マンガンの電解液として、硫酸濃度50g/l、マンガンの濃度40g/lの硫酸マンガンの水溶液を調製した。この電解液の温度を95℃となるように加温して、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用いて、60A/m<sup>2</sup>の電流密度で電解を行った。次いで、陽極に電析した二酸化マンガンを剥離し、7mmアンダーのチップに粉碎し、さらにこのチップを平均粒径約20μmに粉碎した。

【0022】この二酸化マンガ10kgを20リットルの水で洗浄して、洗浄水を排出後、再度20リットルの水を加えた。ここに水酸化ナトリウム35gを溶解し、攪拌しながら24時間中和処理し、水洗、濾過後、乾燥(50℃、30分)した。得られた粉末について、JIS K1467-1984に従って測定したpH及びナトリウム含有量を表1に示す。

【0023】この平均粒径約20μmの二酸化マンガ1kgにLi/Mnモル比が0.54となるように炭酸リチウムを加えて混合し、箱型炉中、800℃で20時間焼成してスピネル型マンガ酸リチウムを得た。

【0024】このようにして得られたスピネル型マンガ酸リチウムを80重量部、導電剤としてカーボンブラック15重量部及び結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を混合して正極合剤を作製した。

【0025】この正極合剤を用いて図1に示すコイン型非水電解質二次電池を作製した。すなわち、耐有機電解液性のステンレス鋼製の正極ケース1の内側には同じくステンレス鋼製の集電体3がスポット溶接されている。集電体3の上面には上記正極合剤からなる正極5が圧着されている。正極5の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ6が配置されている。正極ケース1の開口部には、下方に金属リチウムからなる負極4を接合した封口板2が、ポリプロピレン製のガスケット7を挟んで配置されており、これにより電池は密封されている。封口板2は、負極端子を兼ね、正極ケース1と同様のステンレス鋼製である。電池の直径は20mm、電池総高は1.6mmである。電解液には、炭酸エチレンと1,3-ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これに溶質として6フッ化リン酸リチウムを1mol/lリットル溶解させたものを用いた。

【0026】このようにして得られた電池について充放電試験を行った。充放電試験は20℃において行われ、電流密度を0.5mA/cm<sup>2</sup>とし、電圧4.3Vから3.0Vの範囲で行った。また、この電池を4.3Vで

充電し、80℃の環境下で3日間保存した後、これらの電池の放電容量を確認した。またこの時、保存前の放電容量を100とした時の、保存後の放電容量を容量維持率として電池の保存特性を確認した。初期放電容量及び高温保存容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0027】〔実施例2〕電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を53gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0028】〔実施例3〕電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を80gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0029】〔実施例4〕電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を120gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0030】〔実施例5〕電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化ナトリウム添加量を160gとした以外は、

実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0031】〔実施例6〕焼成温度を900℃とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0032】〔実施例7〕焼成温度を700℃とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0033】〔比較例1〕電解二酸化マンガンの中和を行わなかった（水酸化ナトリウム添加量0g）とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。中和後のpH、Na含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量及び高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

		JIS pH	Na (重量%)	初期放電容量 (mAh/g)	高温保存後容量維持率 (%)
実 施 例	1	2.5	0.13	122	75
	2	3.5	0.20	118	79
	3	4.5	0.45	114	82
	4	5.0	0.54	113	85
	5	6.0	0.65	107	86
	6	3.5	0.20	116	88
	7	3.5	0.20	119	70
比較例1		1.6	0.04	123	64

【0035】〔実施例8〕電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を5 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と

同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、2種の電流密度、0.5mA/cm<sup>2</sup>と1.0mA/cm<sup>2</sup>で評価し、0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度の放電容量を100とし、1.0mA/cm<sup>2</sup>での電流密度での放電

容量比率を電流負荷比率として表した。表2に電流負荷比率を示す。

【0036】〔実施例9〕実施例1で作製したコイン型非水電解質二次電池について実施例8と同様の評価を行った。表2に電流負荷比率を示す。

【0037】〔実施例10〕電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $30\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例8と同様の評価を行った。表2に電流負荷比率を示す。

【0038】〔実施例11〕電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $35\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例8と同様の評価を行った。表2に電流負荷比率を示す。

【0039】

【表2】

		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	電流負荷比率 (%)
実 施 例	8	5	92
	9	20	89
	10	30	84
	11	35	71

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法で得られたスピネル型マンガ酸リチウムを非水電解質二次電池用正極材料として用いることによって、充電時のマンガ溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させ、また電流負荷率を改善することができる。

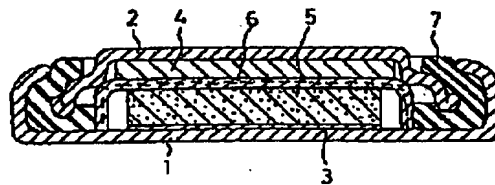
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例及び比較例のコイン型非水電解質二次電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1：正極ケース
- 2：封口板
- 3：集電体
- 4：金属リチウム負極
- 5：正極
- 6：セパレータ
- 7：バスケット

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 有元 真司  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 沼田 幸一  
広島県竹原市港町一丁目8番11号

(72)発明者 鎌田 恒好  
広島県竹原市本町二丁目7番1号

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AB05 AC06 AD04  
AD06 AE05  
5H003 AA03 AA04 BA01 BA04 BA07  
BB05 BC06 BD01 BD02 BD06  
5H014 AA02 BB00 BB01 BB11 EE10  
HH06 HH08  
5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL12 AM02  
AM07 BJ03 CJ01 CJ02 CJ14  
HJ05 HJ10 HJ14